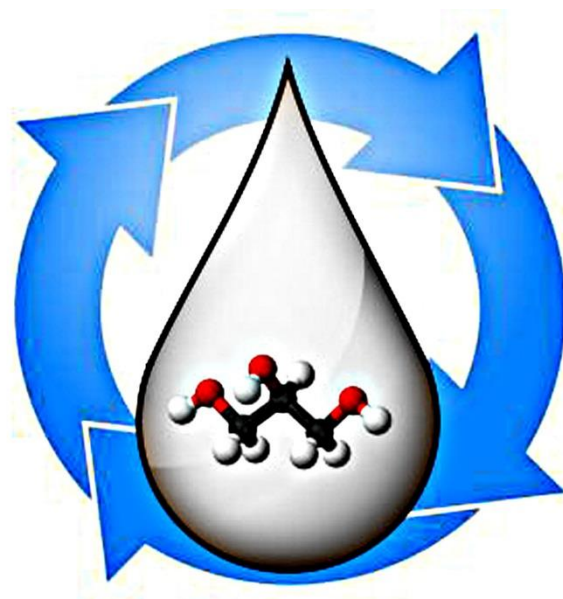


Disolventes sostenibles: síntesis de monoéteres derivados de glicerol a partir de glicidol utilizando catálisis heterogénea.



Autor

José Ignacio García Peiro

2018

Director: José Ignacio García Laureiro

Directora: Elisabet Pires Ezquerra

Resumen

Una de las líneas de investigación más prometedoras dentro de la química verde o química sostenible va dirigida al empleo de nuevos disolventes. Éstos tienen como propósito sustituir a los disolventes convencionales procedentes del petróleo, a menudo tóxicos, volátiles e inflamables. Dentro de este marco, cabe destacar el auge del uso de glicerol y derivados como disolventes sostenibles. Entre los derivados de glicerol, los éteres pueden ser una opción atractiva dada su baja reactividad y su versatilidad. Para ello es necesario desarrollar rutas de síntesis para este tipo de compuestos. Por ello este trabajo se centró en la obtención de monoéteres de glicerol a partir de la molécula plataforma glicidol utilizando distintos alcoholes.

En la primera parte, se probaron varios catalizadores heterogéneos ácidos en la reacción de glicidol con metanol como alcohol. Los mejores resultados correspondieron a las arcillas montmorillonitas K10 sustituidas con aluminio y zinc. En el primer caso la actividad del sólido era muy alta, proporcionando selectividades aceptables hacia el producto deseado, mientras que en el segundo se conseguían muy buenas regioselectividades con velocidades de conversión moderadas.

En la segunda parte, se eligieron los catalizadores que mejores resultados habían proporcionado en la eterificación de glicidol con metanol y se ensayaron en reacciones con otros alcoholes.

Abstract

The use of sustainable solvents is one of the key points in green chemistry. The main objective is the replacement of common organic solvents, usually toxics, volatile and harmful. It is noteworthy to mention the use of glycerol and its derivatives as renewable solvents. Glycerol ethers arise as an attractive option due to their low reactivity and inertness. Thus, it is necessary to develop optimal synthetic processes for these compounds. That is why, the aim of this work is the obtaining of glycerol monoethers from the reaction of a platform molecule such as glycidol and several alcohols.

First of all, several acid heterogeneous catalysts were tested in the reaction of glycidol with methanol in order to compare their efficiency. Best results were obtained using K10 montmorillonite clays exchanged with aluminum or zinc. Aluminum clays had really high activity with moderate selectivity toward the desired monoether, while the zinc catalyst provided excellent selectivities but the reaction was slowed down.

Finally, the best catalysts were tested in the reaction of glycidol with different alcohols.

ÍNDICE

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	3
3. Objetivos.....	6
4. Resultados y discusión	6
4.1 Descripción de los catalizadores utilizados.....	7
4.1.1 Arcillas.....	7
4.1.2 Resinas	7
4.1.3 Sílices	8
4.2 Reacción de síntesis de [1.0.0] con distintos catalizadores ácidos sólidos	8
4.2.1 Resultados obtenidos con las arcillas montmorillonitas K10 de aluminio, hierro y zinc	9
4.2.2 Resultados obtenidos con las resinas fluorosulfónicas Nafion NR-50 de aluminio, hierro y zinc	13
4.2.3 Resultados obtenidos con las sílices funcionalizadas con aluminio	14
4.2.4 Mejores catalizadores heterogéneos para la síntesis de [1.0.0].....	15
4.3. Estudio de la reacción de glicidol con otros alcoholes catalizada por arcillas	15
4.3.1 Comparación de las reacciones con los distintos alcoholes utilizando K10-H ⁺	16
4.3.2 Comparación de las reacciones con los distintos alcoholes utilizando K10-Al	17
4.3.3 Comparación de las reacciones con los distintos alcoholes utilizando K10-Zn.....	18
5. Parte experimental	19
5.1 Preparación y caracterización de los catalizadores.....	19
5.1.1 Arcillas.....	19
5.1.2 Resinas	20
5.1.3 Sílices	20
5.2 Recuperación de los catalizadores	21
5.3 Reacción de glicidol con distintos alcoholes	21
6. Conclusiones	23
7. Bibliografía.....	24

1. Introducción

Buscar alternativas sostenibles a la par que económicas para diversos procesos industriales se ha convertido en una tarea fundamental en la sociedad de hoy en día. Esto responde a la obligación ética de contribuir al correcto desarrollo de la humanidad sin comprometer a nuestro planeta. Con esta filosofía surge la química verde o química sostenible, cuyos principios fueron establecidos por John Warner y Paul Anastas hace ya 20 años¹. Dichos principios sirven como base para el diseño de nuevos procesos, cada día más responsables con el entorno. Las conclusiones más importantes que se pueden sacar de esta nueva forma de entender la química son:

- **La prevención en la producción de residuos.** Como se comenta en el libro “Green Chemistry: theory and practice”¹ la mejor forma para solucionar los problemas medioambientales es no generarlos.

La optimización de los recursos. Incorporar al producto final la mayor parte de los reactivos utilizados va en sintonía con esta filosofía, mejorando de esta forma la economía atómica y reduciendo la cantidad de subproductos generados. Además, el uso de sustancias auxiliares como disolventes o grupos protectores deben reducirse lo máximo posible. Si estos han de ser utilizados intentar sustituirlos por sustancias más seguras y con un impacto medioambiental menor. Algo similar ocurriría con la energía. Buscar procesos que requieran un consumo de energía menor es importante. A poder ser, las reacciones se tienen que dar a presión atmosférica y temperatura ambiente.

- **Empleo de catalizadores.** El uso de la catálisis permite un menor consumo de energía, la reacción transcurre más rápido y en algunos casos se mejora el factor E (residuos producidos por kilogramo de producto) de la reacción. Todo esto hace de ellos una buena alternativa a los reactivos estequiométricos.
- **Uso de materias primas renovables.** Utilizar fuentes de energía y materias primas de origen renovable, reduciendo de esta forma el consumo de aquellos de origen fósil mejora la sostenibilidad del proceso.

En este camino por conseguir procesos optimizados, eficientes y responsables con el medio ambiente se ha puesto especial atención a la sustitución de disolventes orgánicos, normalmente volátiles, inflamables y tóxicos por otros más sostenibles como los fluidos supercríticos, líquidos iónicos o disolventes de origen renovable.

En este ámbito el glicerol está acaparando la atención tanto por su posible uso directo como disolvente, como por poder utilizarse como molécula plataforma para la síntesis de derivados con potencial uso como disolventes verdes²(Figura 1).

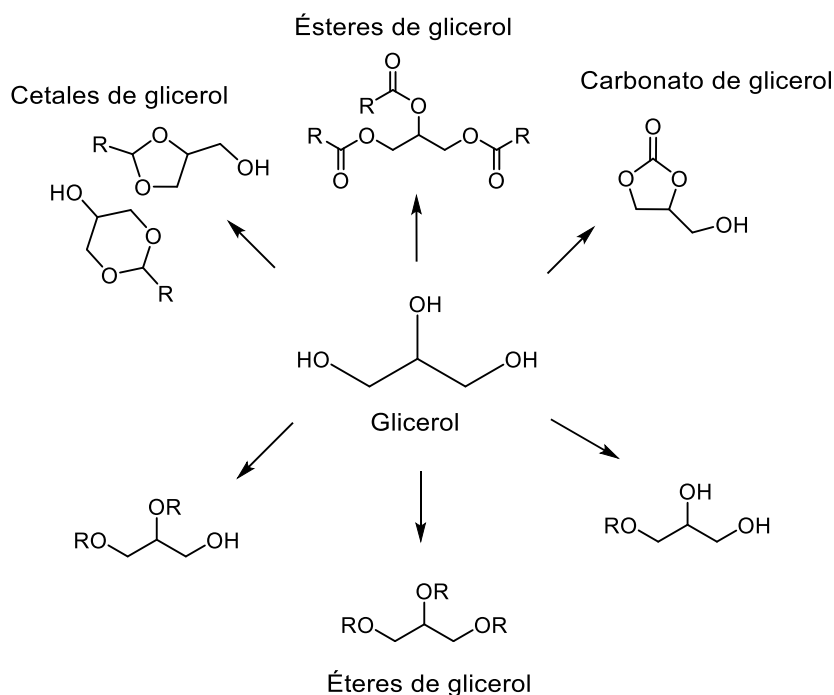


Figura 1: Productos derivados del glicerol con posible uso como disolvente

El glicerol, también llamado 1,2,3-propanotriol o glicerina puede obtenerse a partir de fuentes no renovables pero también es un producto secundario generado en la producción de biodiesel, biocombustible que se presenta como una alternativa al diésel en un intento por reducir las fuentes de energía convencionales de origen no renovable³.

La producción de glicerol ha aumentado en los últimos años³. De hecho, se ha visto como su precio ha bajado de forma notable desde la expansión en la producción de biodiesel. Por este motivo, es importante potenciar las aplicaciones ya conocidas de este co-producto y buscar nuevas formas de funcionalización para encontrar nuevos usos a esta polivalente molécula⁴.

El glicerol y sus derivados son usados actualmente en multitud de aplicaciones⁵. Así, en la industria farmacéutica el glicerol puede estar formando parte de moléculas con actividad biológica⁶. Algunos éteres de glicerol aparecen en determinados detergentes, cremas o productos cosméticos⁷.

Además de estas aplicaciones, el uso de glicerol y sus derivados como disolventes resulta especialmente atractivo debido al alto volumen de producción requerido. Entre los derivados de glicerol con potencial aplicación como disolventes se podrían destacar los éteres dada su menor reactividad y su gran variabilidad estructural mediante una simple modificación de los sustituyentes en la molécula⁸. Además, pueden formar mezclas eutécticas con sales de amonio⁹. Dichas mezclas eutécticas se están postulando en la actualidad como sustitutos a los líquidos iónicos que están siendo puestos en entredicho por su dudosa inocuidad¹⁰.

2. Antecedentes

Como se ha mencionado en la Introducción de este trabajo, los éteres derivados de glicerol pueden resultar una alternativa interesante a disolventes orgánicos convencionales por lo que resulta de vital importancia disponer de métodos de síntesis optimizados para los mismos. Podemos obtener derivados monosustituídos, disustituídos o trisustituídos pero en este trabajo nos vamos a centrar en la síntesis de los primeros.

Para llevar a cabo la preparación de monoéteres derivados del glicerol se han estudiado diferentes rutas o vías de obtención.

La síntesis de monoéteres de glicerol se puede realizar de forma directa a partir de glicerol, haciéndolo reaccionar con diferentes alcoholes y dando como resultado productos con diferentes propiedades y usos (**Figura 2**).

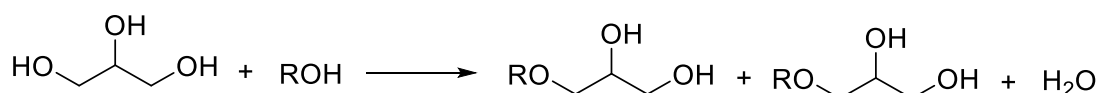


Figura 2: Síntesis directa de monoéteres de glicerol

Jérôme y col. estudiaron la síntesis directa de éteres de glicerol a partir de alcoholes alquílicos lineales para la preparación de surfactantes. Las reacciones se llevaron a cabo utilizando A70, un catalizador ácido de Bronsted heterogéneo, a una temperatura de reacción de 130°C y 24h. Los mejores resultados obtenidos daban conversiones del 65% y rendimientos conjuntos para ambos monoéteres del 45% en las reacciones con n-pentanol. Usando alcoholes de cadena más larga el rendimiento no llegaba en ningún caso al 30%¹¹.

Estos mismos autores realizaron la síntesis con alcoholes arílicos y vinílicos usando catalizadores heterogéneos de Bronsted como sílices sulfónicas. Los mejores rendimientos alcanzaban el 96% con selectividades entre los regioisómeros superiores a 15 (93/7)¹². Sin embargo, la limitación existente en usar únicamente este tipo de alcoholes incita a buscar alternativas a este proceso.

Posteriormente, Jérôme y col. describieron el uso de ácidos de Lewis para llevar a cabo la síntesis de monoéteres de glicerol con n-butanol. Se emplearon temperaturas de 150°C y tiempos de 24h. En el mejor de los casos, utilizando Bi(OTf)₃ como catalizador se describen rendimientos del 70% para la mezcla de los dos regioisómeros posibles. Además, se compararon los resultados con los obtenidos utilizando catálisis ácida de Bronsted (TfOH) observando mejores resultados tanto en reactividad como en selectividad para el ácido de Lewis¹³.

Lemaire y colaboradores llevaron a cabo la eterificación de glicerol mediante una alquilación reductora usando como reactivos aldehídos y cetonas e hidrógeno gas. El catalizador empleado fue paladio soportado sobre carbono junto a un derivado del ácido sulfónico. En el mejor de los casos se obtuvieron rendimientos del 94% y una relación entre ambos regioisómeros de 96/4¹⁴.

Como se ha visto, el empleo de glicerol como producto de partida puede presentar algunos inconvenientes. La reactividad, empleando catálisis ácida en la reacción con alcoholes alquílicos, es baja. Además, los tres grupos alcohol poseen similares valores de pK_a , lo que puede acarrear problemas de selectividad a la hora de realizar la eterificación. En pos de encontrar estrategias que ofrezcan mejores resultados, se ha intentado el uso de cetales¹⁵ o moléculas plataforma como productos de partida.

La síntesis de éteres de glicerol mediante el uso de cetales como intermedio implica unos pasos de protección y desprotección, lo que no va en sintonía con la filosofía de la química verde. Por lo tanto, el empleo de moléculas plataforma se postula como una de las alternativas más prometedoras para conseguir estos derivados.

Para la síntesis de estos compuestos se suele formar un epóxido, el cual puede reaccionar con alcoholes con la ayuda de un catalizador dando lugar a los éteres de glicerol. Si lo que se quiere lograr es la síntesis de monoéteres de glicerol, se puede usar glicidol como reactivo de partida. En cambio, si se busca obtener diéteres, es la epiclorihidrina la molécula plataforma utilizada (**Figura 3**). Usar estos compuestos proporciona una mejora en los resultados de la reacción tanto en rendimientos como en selectividad, haciendo que el proceso transcurra de una forma más eficiente.



Figura 3: Moléculas plataforma utilizadas en la síntesis de éteres de glicerol

Para realizar la síntesis de glicidol, se puede partir de materias primas de origen no renovable o de origen renovable¹⁶. En muchos casos estas moléculas se obtienen mediante la transformación del propileno pero otra ruta alternativa sería partir de glicerol procedente de la formación de biodiesel y hacerlo reaccionar con urea para dar carbonato de glicerol y tras una descarboxilación, glicidol¹⁷ (**Figura 4**).

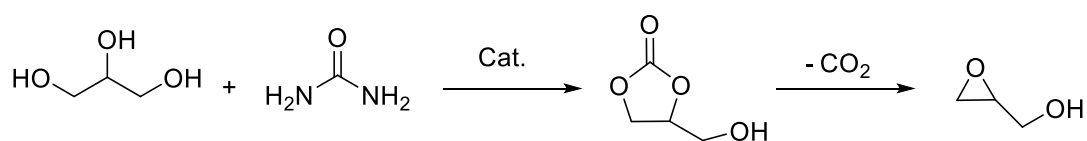


Figura 4: Síntesis de glicidol a partir de glicerol y urea

De esta forma, el glicidol puede reaccionar con alcoholes con ayuda de un catalizador (**Figura 5**). Para esta reacción se ha descrito el uso de catalizadores tanto básicos como ácidos y tanto homogéneos como heterogéneos. A continuación se comentan algunos de los ejemplos mas interesantes recogidos en la bibliografía.

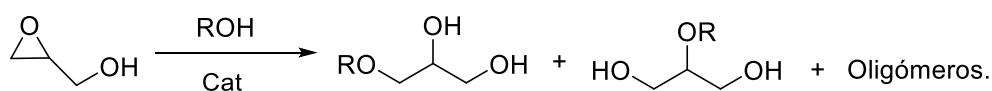


Figura 5: Síntesis de monoéteres de glicerol a partir de glicidol

García y colaboradores describieron la síntesis de monoéteres de glicerol a partir de glicidol y diversos alcoholes utilizando hidróxidos alcalinos y catalizadores heterogéneos básicos¹⁸. En el caso de los primeros, se alcanzaban rendimientos del 92% pero se requería de una posterior neutralización y eliminación de las sales formadas. Por el contrario, si se utilizaban catalizadores en fase sólida, cuya separación del medio resulta más fácil y sin la generación de sales, se vio como los rendimientos descendían notablemente. Esto da pie a buscar nuevas formas de obtención de estos éteres.

Dentro del grupo de investigación en el que se ha desarrollado el presente trabajo, también se estudió la utilización de ácidos de Bronsted como catalizadores en la reacción de glicidol con metanol¹⁹. Con algunos de los catalizadores heterogéneos ensayados se llegaban a alcanzar resultados semejantes a los obtenidos en catálisis homogénea con ácido sulfúrico o tríflico. En concreto la resina sulfónica Nafion NR-50 fue el catalizador con el que mejores resultados se obtuvieron, consiguiendo rendimientos conjuntos de ambos monoéteres del 70% con una proporción de los dos productos de 72/28.

Cuccinello y col. han realizado estudios sobre la utilización de catalizadores ácidos de Lewis para la síntesis de monoéteres de glicerol a partir de glicidol y etanol. Las reacciones se llevaron a cabo a 80°C y con una carga catalítica del 0,01%. De todos los catalizadores empleados, el Al(OTf)₃ fue el que mejores resultados daba, con conversiones totales, rendimientos de más del noventa por ciento y una relación de productos 3/1 en 1 hora de reacción. Otros catalizadores como el Fe(OTf)₃ o Bi(OTf)₃ también proporcionaron buenos resultados.

Inspirados en el trabajo de Cuccinello se plantea la posibilidad de ensayar catalizadores heterogéneos ácidos de Lewis en la reacción de glicidol con distintos alcoholes para la obtención monoéteres derivados de glicerol. Con ello se pretende aportar un plus a los resultados previamente presentados por Cuccinello y col. utilizando catalizadores fácilmente separables del medio de reacción y recuperables y por lo tanto mejorar la sostenibilidad del proceso.

3. Objetivos

El trabajo tiene como objetivo general la optimización de la eterificación de glicidol para la obtención de monoéteres derivados de glicerol mediante el empleo de catálisis heterogénea ácida.

Para ello:

- Se probarán catalizadores ácidos de Lewis sólidos de distinta naturaleza como arcillas, sílices o resinas en la reacción elegida como reacción test entre glicidol y metanol.
- Se optimizará la carga catalítica necesaria para que la reacción ocurra con los mejores rendimientos y selectividades.
- Se estudiarán las recuperaciones de aquellos catalizadores que hayan proporcionado los mejores resultados.
- Se ensayarán los catalizadores con los que se hayan obtenido mejores resultados en las reacciones de glicidol con otros alcoholes distintos a metanol.

4. Resultados y discusión

Como se ha mencionado en la introducción y antecedentes de este trabajo, los monoéteres de glicerol se pueden convertir en una alternativa interesante a algunos disolventes convencionales de origen no renovable, contribuyendo al desarrollo de procesos más eficientes y sostenibles. Para ello, es necesario proporcionar metodologías optimizadas para la síntesis de estos compuestos.

Antes de comenzar con la descripción de los resultados obtenidos, resulta conveniente recoger la notación utilizada a lo largo de la memoria (**Tabla 1**) con el fin de facilitar el seguimiento de la misma.

Tabla 1: Notación de los productos utilizada en la memoria

Nombre IUPAC	Notación empleada
3-metoxipropan-1,2-diol	[1.0.0]
2-metoxipropan-1,3-diol	[0.1.0]
3-butoxipropan-1,2-diol	[4.0.0]
2-butoxipropan-1,3-diol	[0.4.0]
3-isopropoxipropan-1,2-diol	[3i.0.0]
2-isopropoxipropan-1,3-diol	[0.3i.0]
3-trifluoroetoxipropan-1,2-diol	[3F.0.0]
2-trifluoroetoxipropan-1,3-diol	[0.3F.0]

4.1 Descripción de los catalizadores utilizados

Entre los catalizadores seleccionados para ser probados en la reacción test, distinguimos tres familias según el tipo de soporte utilizado: arcillas, resinas y sílices. Estos sólidos han sido funcionalizados con diferentes cationes metálicos.

4.1.1 Arcillas

Dentro de este extenso grupo de sólidos, se ha utilizado la montmorillonita K10 como soporte para la síntesis de algunos catalizadores heterogéneos. Se trata de un aluminosilicato de origen natural con una estructura laminar y con una relación Si/Al=1,5

Este mineral no es tóxico ni corrosivo, siendo además económicamente viable. Todo esto, unido a sus buenos resultados en otras reacciones orgánicas²⁰ hace de él un candidato excelente a la hora de probar su funcionamiento en estas reacciones.

La montmorillonita K10-H⁺ se intercambia con tres sales metálicas, FeCl₃, Al(NO₃)₃ y ZnCl₂ para obtener los sólidos: K10-Fe(III), K10-Al(III) y K10-Zn(II). Los cationes metálicos utilizados para realizar el intercambio fueron escogidos por el buen comportamiento que habían tenido en otras reacciones análogas utilizando catálisis homogénea²¹.

Las funcionalizaciones para estas cuatro arcillas se recogen en la siguiente tabla. (**Tabla 2**)

Tabla 2: Funcionalización de las arcillas montmorillonitas K10 determinadas por ICP-OES (mmol/g)

K10-H ⁺ = 0,59	K10-Fe(III) = 0,2	K10-Al(III) = 0,18	K10-Zn(II) = 0,28
---------------------------	-------------------	--------------------	-------------------

A partir de ahora, la notación empleada para las arcillas montmorillonitas K10 es, K10-H, K10-Fe, K10-Al y K10-Zn respectivamente.

En este caso, los catalizadores se pueden utilizar tanto secos a 120°C durante 24h como calcinados según el programa de temperaturas descrito en la parte experimental.

4.1.2 Resinas

En este caso, se ha utilizado la resina fluorosulfónica Nafion NR-50 como soporte para la preparación de catalizadores ácidos de Lewis. Es un polímero perfluorado que contiene grupos sulfónicos (SO₃H) y se suele presentar en forma de esferas de pequeño tamaño.

Las resinas pueden actuar como intercambiadores catiónicos en disoluciones acuosas, sus sales de sodio o potasio pueden utilizarse como materiales de membrana en procesos electroquímicos²² y son catalizadores ácidos de interés para una gran cantidad de reacciones orgánicas¹⁹.

Las resinas utilizadas en la reacción test fueron preparadas a partir de Nafion NR-50 H⁺ dando Nafion-Al(III), Nafion-Fe(III), Nafion-Zn(II). Las sales utilizadas para la preparación de estos catalizadores fueron Al(OTf)₃, Fe(OTf)₃ y Zn(OTf)₃. Éstas fueron escogidas por ser los catalizadores homogéneos que mejores resultados daban en el trabajo realizado por Cucciniello y col²¹.

Las funcionalizaciones para estas cuatro resinas se recogen en la siguiente tabla (**Tabla 2**).

Tabla 3: Funcionalización de las resinas sulfónicas Nafion NR-50 determinadas por ICP-OES (mmol/g)

Nafion H ⁺ = 0,82	Nafion Fe(III) = 0,28	Nafion Al(III) = 0,25	Nafion Zn(II) = 0,37
------------------------------	-----------------------	-----------------------	----------------------

La notación empleada para estos sólidos en el trabajo será: Naf-H, Naf-Fe, Naf-Al y Naf-Zn respectivamente.

Estos catalizadores se guardan a vacío durante 24h antes de realizar la reacción.

4.1.3 Sílices

La sílica gel utilizada para la preparación de los catalizadores fue de la marca Merck, silicagel 60, con un tamaño de partícula entre 63 y 200 nm. Tiene multitud de aplicaciones entre las que destaca su uso como desecante. Dentro de sus aplicaciones como soporte catalítico, se ha descrito su uso como catalizador en reacciones de Diels-Alder al ser funcionalizada con distintos catalizadores²³.

Por tratamiento de la sílice Merck con AlEt₂Cl se consiguió una funcionalización de la sílice de 1,74 mmol Al/g. La notación empleada para este catalizador es: Si-Al.

Estas sílices se pueden utilizar secas a 120°C y calcinadas. Al calcinarse la naturaleza del sólido cambia, haciéndose los sitios ácidos de Lewis más fuertes²⁴. La forma en la que estas sílices se calcinan también queda descrita en la parte experimental.

4.2 Reacción de síntesis de [1.0.0] con distintos catalizadores ácidos sólidos

La primera parte de este trabajo tiene como propósito realizar una comparativa entre varios catalizadores ácidos sólidos en la reacción de glicidol con metanol, reacción que se va a utilizar como reacción test (**Figura 6**).

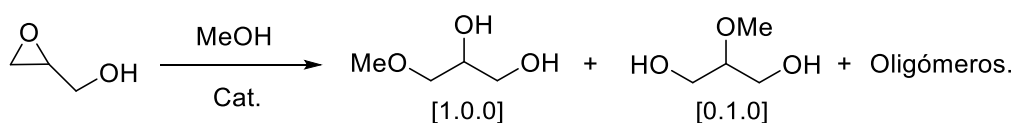


Figura 6: Reacción de glicidol y metanol para la síntesis de 3-metoxipropan-1,2-diol [1.0.0]

La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y esto supone una ventaja significativa con respecto a otros ensayos recogidos anteriormente en los antecedentes. Además, se usaron cargas variables de catalizador y adición lenta de glicidol. El seguimiento de la reacción se realizó mediante cromatografía de gases, para la cuantificación de reactivo y productos, se utilizó como patrón interno diglime.

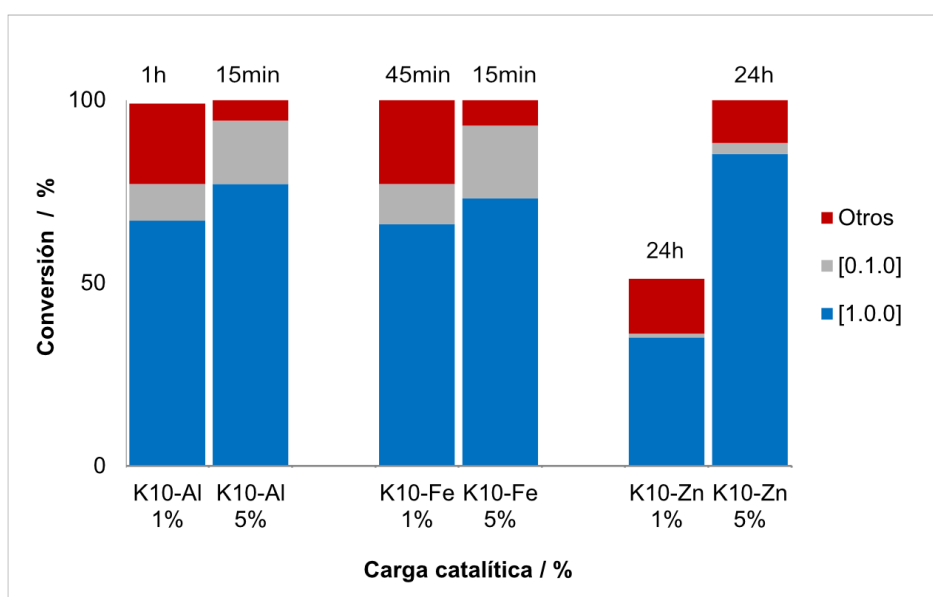
Los principales parámetros de la reacción que se van a tener en cuenta a la hora de comparar los distintos catalizadores son la evolución de la conversión con el tiempo, el rendimiento y la selectividad.

En esta reacción se va a tener en cuenta la selectividad entre el producto deseado, [1.0.0] y los oligómeros formados a los que denominaremos de ahora en adelante como “otros”. También se va a tener en cuenta la regioselectividad entre los dos productos principales de la reacción, [1.0.0]/[0.1.0] y es que su mezcla es difícilmente separable y esto puede acarrear problemas a la hora de aislar el producto deseado [1.0.0]. Comentar que en algunos casos la aplicación como disolvente de la mezcla regioisómera podría resultar interesante.

4.2.1 Resultados obtenidos con las arcillas montmorillonitas K10 de aluminio, hierro y zinc

Comparación de los resultados obtenidos con arcillas intercambiadas secas a 120°C

Se van a representar las conversiones y rendimientos para la reacción test en la que se han utilizado como catalizadores las arcillas sustituidas secas con cargas catalíticas del 1% y 5%. El número situado en la parte superior indica el tiempo transcurrido hasta finalizar la reacción (Gráfica 1).



Gráfica 1: Resultados de la reacción de glicidol y metanol catalizada por K10 seca. (1% y 5% de catalizador)

- Comparación de las diferentes arcillas sustituidas al 1%

Como se puede apreciar, las K10-Al y Fe tienen una mayor actividad que la K10-Zn. Las reacciones alcanzan conversiones totales de glicidol en tiempos inferiores a 1 hora. Sin embargo, apenas se supera el 50% de conversión a las 24h en el caso de la K10-Zn. Esta diferencia tan grande de reactividad podría explicarse por la naturaleza de cada metal. Mientras que, según la teoría ácido-base duro-blando (HSAB), el Fe^{3+} o el Al^{3+} son iones duros (gran carga y pequeño tamaño), el Zn^{2+} es un ion más blando. Esta teoría propone una mayor interacción entre especies del mismo tipo. Siendo que en la reacción en estudio, los cationes metálicos deben coordinarse al oxígeno del grupo epóxido y teniendo el oxígeno características duras se explicaría la reactividad observada.

Una buena forma de valorar la actividad de un catalizador es usar el TON (turnover number) o número de moles convertidos de reactivo por sitio activo. Si nos fijamos en estos valores a los 45 minutos de reacción observamos que el valor de TON es un orden de magnitud más bajo para la K10-Zn, siendo éste mucho menos activo.

Tabla 4: Comparación de las arcillas sustituidas mediante su TON

Catalizadores	K10-Al	K10-Fe	K10-Zn
TON (45min)	96,6	98,9	9,98

Por otro lado, las selectividades entre los productos [1.0.0] y [0.1.0] cambian siguiendo el mismo patrón, es decir, en el caso de los metales duros y más reactivos, la relación de productos es de (88/12), mientras que para el Zn, menos reactivo, esta es de (97/3). Los rendimientos superan el 60% para las reacciones en las que se utiliza como catalizador K10-Al y Fe mientras que para las reacciones con K10-Zn a valores de conversión del 51% los rendimientos son del 35%.

- Comparación de las cargas catalíticas

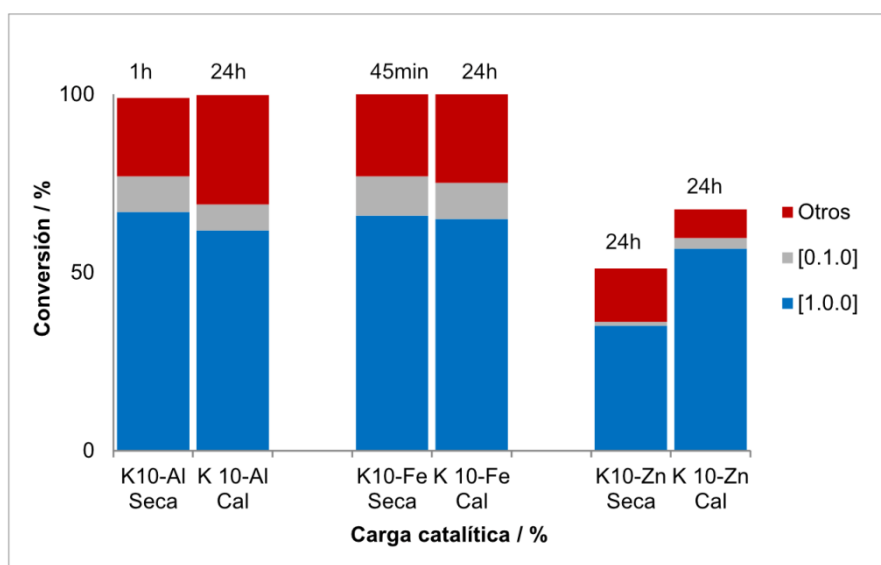
Comparando la velocidad de conversión del glicidol para cargas catalíticas del 1 y 5% se puede apreciar como ésta aumenta considerablemente en todos los casos al aumentar la carga de catalizador. En las reacciones con K10-Al o Fe, la conversión, ya de por sí rápida al 1%, al usar el 5% el glicidol se convierte por completo cuando se toma la primera toma de muestra (15min). Para la reacción con la K10-Zn, donde la conversión apenas superaba el 50% a las 24h, al aumentar la carga 5 veces, esta alcanza una conversión del 100% en ese mismo periodo de tiempo. Al aumentar la carga catalítica, tenemos una mayor cantidad de sitios activos por mol de reactivo y esto hace que la conversión de éste se dé más rápido.

La regioselectividad en el caso de las K10-Al y Fe descienden minimamente, pasando de una relación de (87/13) y (86/14) a (83/17) y (80/20) respectivamente. Podemos observar en las reacciones con un 5% de catalizador como la cantidad de producto [1.0.0] es mayor a las del 1%. Para la K10-Zn tenemos el mejor rendimiento con un 85% del producto deseado mientras que para las arcillas de aluminio y hierro tenemos un 77 y 73% respectivamente.

Se puede apreciar como la selectividad entre los dos productos principales ([1.0.0]/[0.1.0]) disminuye al aumentar la velocidad mientras que la selectividad ([1.0.0]/Otros productos) se incrementa al aumentar la misma. Las reacciones rápidas convierten antes el glicidol a los distintos productos y por tanto da menos tiempo a que éste oligomerice consigo mismo o con los productos de la reacción para dar lugar a dímeros. Este es el motivo por el que a lo largo de este trabajo se haya procedido en todos los casos a añadir el glicidol de forma lenta para controlar su concentración en el medio y así minimizar la aparición de subproductos.

Comparación de los resultados obtenidos con arcillas intercambiadas secas y calcinadas

La calcinación de las arcillas K10 intercambiadas mejora su acidez de Lewis²⁴, por ello se ensayaron las tres arcillas (K10-Al, K10-Fe y K10-Zn) tras su calcinación a 550°C.



Gráfica 2: Resultados de la reacción de glicidol y metanol catalizada por K10. (1% de catalizador) secos y calcinados

Tal y como se muestra en la **gráfica 2**, al calcar la velocidad de conversión de glicidol descendió notablemente en el caso de la K10-Al y Fe pasando de finalizar en 1h a 24h mientras que en el caso de la K10-Zn las conversiones a las 24h aumentaron al calcar consiguiendo un 68% en lugar de un 51%.

Al calcar los sólidos y utilizarlos en la reacción test, la regioselectividad apenas se ve modificada. Por otro lado, formación de subproductos aumenta de un 22% a un 31% para la reacción que emplea K10-Al como catalizador, se mantiene constante al emplear la K10-Fe en la reacción y disminuye en el caso de utilizar K10-Zn, pasando de un 15% a un 8%. Los

rendimientos para las tres arcillas calcinadas usando un 1% de carga catalítica son 62%, 65% y 57% para las reacciones con K10-Al, K10-Fe y K10-Zn.

Los comportamientos de los tres sólidos intercambiados con tres metales diferentes son bastante distintos. De esta manera, la única arcilla que se vuelve más activa, uno de los principales motivos por los que se realizaba la calcinación, es la K10-Zn.

- Comparación de las reacciones con arcillas calcinadas al 5%

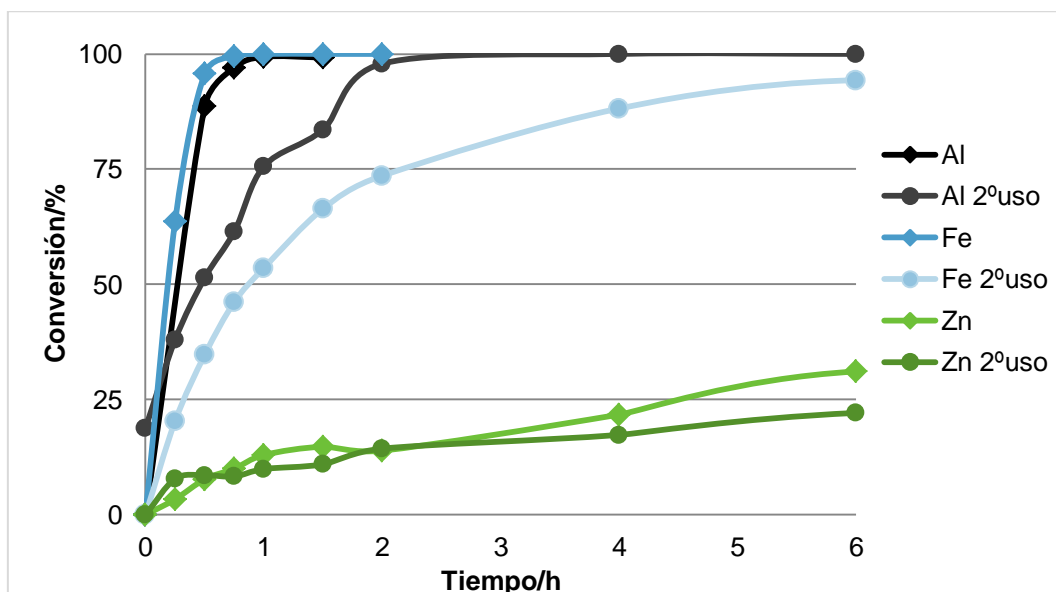
Se ensayaron también las reacciones con las montorillonitas calcinadas y con una carga catalítica del 5%. El incremento de la carga catalítica permite reducir considerablemente los tiempos de reacción pasando en el caso de la K10-Al y K10-Fe de 24 horas a tan solo 1 hora y 1,5 horas respectivamente y obteniendo conversiones totales en el caso de la K10-Zn a las 24h.

No se produjeron más cambios significativos exceptuando un descenso en la formación de oligómeros al aumentar la carga catalítica de un 1% a un 5% en el caso de la reacción con K10-Al pasando de un 30% a un 15%.

Estudio de las recuperaciones de los catalizadores

El objetivo perseguido al utilizar catalizadores heterogéneos es, a parte de su fácil separación del medio de reacción, su posible uso en ciclos catalíticos consecutivos.

Por ello, se llevó a cabo la recuperación de las tres arcillas ensayadas en la reacción test usando un 1% de catalizador. Se compararon las conversiones de las reacciones al 1% con sus respectivas recuperaciones (**Gráfica 3**). Como se puede observar, salvo en el caso de la reacción con K10-Zn, las reacciones trascurren más lentas, pasando a necesitarse 2 horas para la K10-Al y 6 horas para K10-Fe.



Gráfica 3: Estudio de la conversión en la reacción de glicidol con metanol utilizando los catalizadores K10 recuperados al 1%

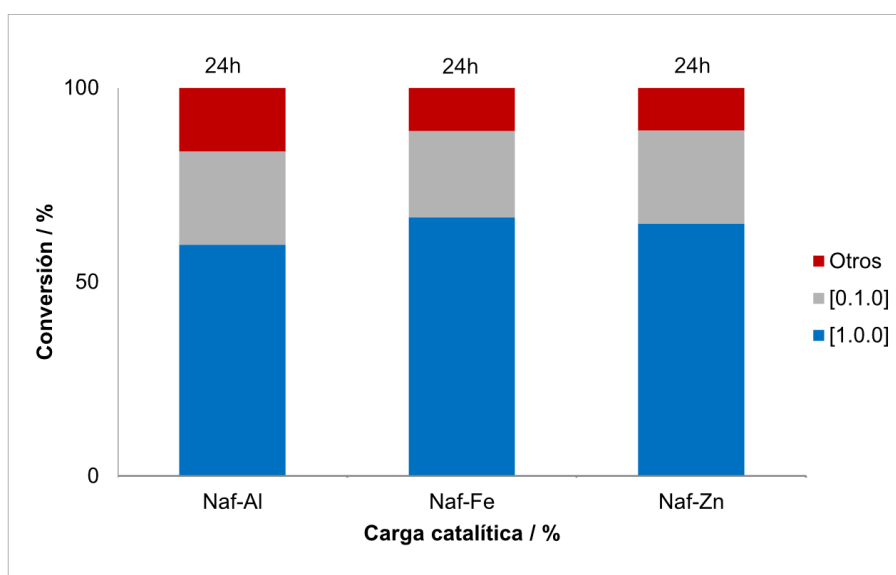
Los rendimientos a conversiones totales de glicidol son similares a los obtenidos en el primer ciclo catalítico y las selectividades [1.0.0]/[0.1.0] se mantienen constantes.

Modificación de la temperatura de reacción

Por último, se llevaron a cabo las reacciones a 0°C en aquellos casos donde la conversión era muy rápida con el fin de intentar mejorar la selectividad de los productos [1.0.0]/ [0.1.0]. Se probaron los catalizadores de K10-Al y K10-Fe al 1% y los resultados mostraron un descenso en la reactividad, precisando 24h para alcanzar conversiones totales de glicidol, pero sin apreciar cambios significativos en la selectividad [1.0.0]/[0.1.0].

4.2.2 Resultados obtenidos con las resinas fluorosulfónicas Nafion NR-50 de aluminio, hierro y zinc

Se procederá a la comparación de los resultados obtenidos en la reacción test utilizando la resina Nafion NR-50 seca a vacío sustituida con aluminio, hierro y zinc con una carga catalítica de un 1%.

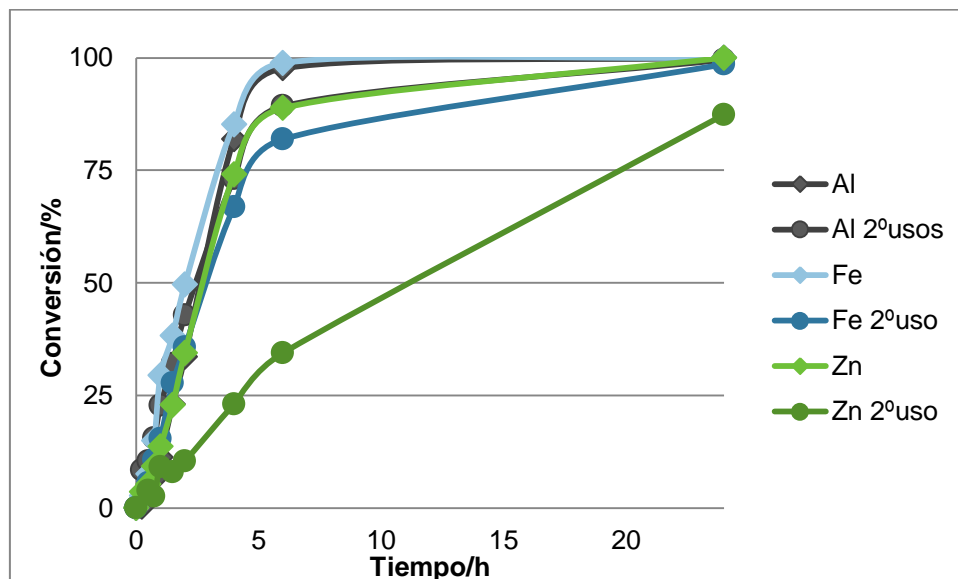


Gráfica 4: Resultados de la reacción de glicidol y metanol catalizada por NR50. (1% de catalizador)

Como se aprecia en la **gráfica 4**, las diferencias entre los distintos catalizadores son mínimas. Se precisan de 24 horas para alcanzar conversiones totales de glicidol, todos proporcionan rendimientos cercanos al 60% para el producto [1.0.0] y regioselectividades moderadas 75/25 pero sin embargo, el rendimiento conjunto de ambos regioisómeros es superior al 85%

Estudio de las recuperaciones de los catalizadores

A continuación se procedió al estudio de la recuperabilidad de estos catalizadores.



Gráfica 5: Conversión en el estudio de recuperación con la reacción de glicidol con metanol para los catalizadores Nafion NR-50 (1%)

En la **gráfica 5** se puede observar como en las recuperaciones se produce una pérdida de actividad del catalizador al igual que ocurría con las arcillas. Este descenso de actividad es más pronunciado en el caso del Nafion-Zn donde a las 24h no se ha llegado a una conversión del 100%. Los rendimientos conjuntos de ambos regioisómeros descienden en todos los casos consiguiendo un 74, 84, 68% para los catalizadores Naf-Al, Fe y Zn respectivamente sin cambios significativos en la regioselectividad. El Naf-Fe, que proporcionaba los mejores resultados de rendimiento en el primer ciclo catalítico, vuelve a proporcionar buenos resultados en un segundo uso convirtiéndose de esta forma en la resina Nafion probada con mejores prestaciones.

4.2.3 Resultados obtenidos con las sílices funcionalizadas con aluminio

Las sílices de aluminio fueron probadas tanto secas como calcinadas al 5% en la reacción de glicidol con metanol. Al calcar la sílice la velocidad de conversión aumenta y con esta la cantidad de producto obtenido, pasando de tener un 30% a un 40% de rendimiento para el producto [1.0.0] con conversiones del 40 y 50% respectivamente y manteniendo las selectividades (94/6) constantes.

La sílice de aluminio presenta menor actividad comparada con el resto de catalizadores previamente usados. Por ello, se realizó una prueba con un 10% de catalizador calcinado pero la reacción tampoco acabó a las 24h, llegando únicamente al 80% de conversión, manteniendo la selectividad constante.

4.2.4 Mejores catalizadores heterogéneos para la síntesis de [1.0.0]

Priorizando la velocidad de conversión, las arcillas sustituidas con aluminio y hierro con una carga catalítica del 5% son las mejores para realizar la síntesis de [1.0.0]. Las reacciones terminan en menos de 15 minutos y los rendimientos finales superan el 70% para el regioisómero [1.0.0] con buenas selectividades (82/18) por lo que estos catalizadores podrían ser unos buenos candidatos para implementar esta reacción en flujo.

Si se prioriza un alto rendimiento del producto [1.0.0] y una regioselectividad excelente, es la arcilla K10-Zn la que proporciona los mejores resultados. Con un 5% de carga catalítica se obtienen rendimientos del 85% y una relación de productos (97/3). Con optimizaciones focalizadas en disminuir la cantidad de subproductos formados se puede posicionar como una alternativa en catálisis heterogénea para la síntesis regioselectiva de estos productos.

Si lo que se pretende es usar una menor carga catalítica, utilizando un 1% de Naf-Fe se pueden obtener rendimientos de ambos regioisómeros cercanos al 90% pero con una relación de regioisómeros (75/25). En el caso de que el disolvente que se quiera obtener requiera una menor exigencia de pureza y se pueda utilizar una mezcla de los regioisómeros, esta alternativa se puede tomar en consideración.

4.3. Estudio de la reacción de glicidol con otros alcoholes catalizada por arcillas

Tras utilizar los distintos catalizadores sólidos en la reacción test, se decide escoger la montmorillonita K10 de aluminio y la de zinc y estudiar su comportamiento en reacciones con otros alcoholes. Los alcoholes seleccionados fueron butanol, isopropanol y trifluoroetanol (**Figura 7**). Podemos observar que si comparamos estos con el metanol, alcohol utilizado en las reacciones test, el butanol tiene una cadena lineal más larga, el isopropanol es un alcohol secundario y el trifluoroetanol tiene un mayor carácter ácido.

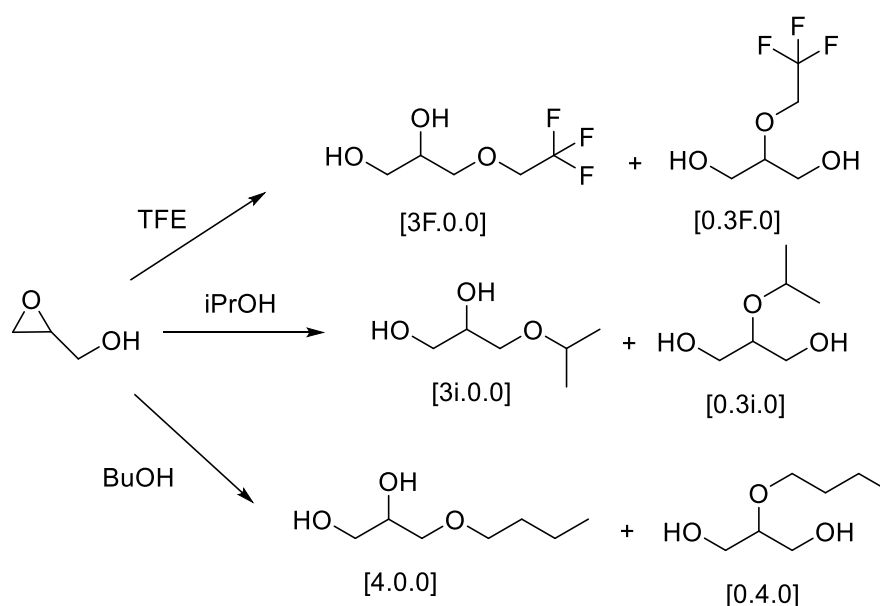
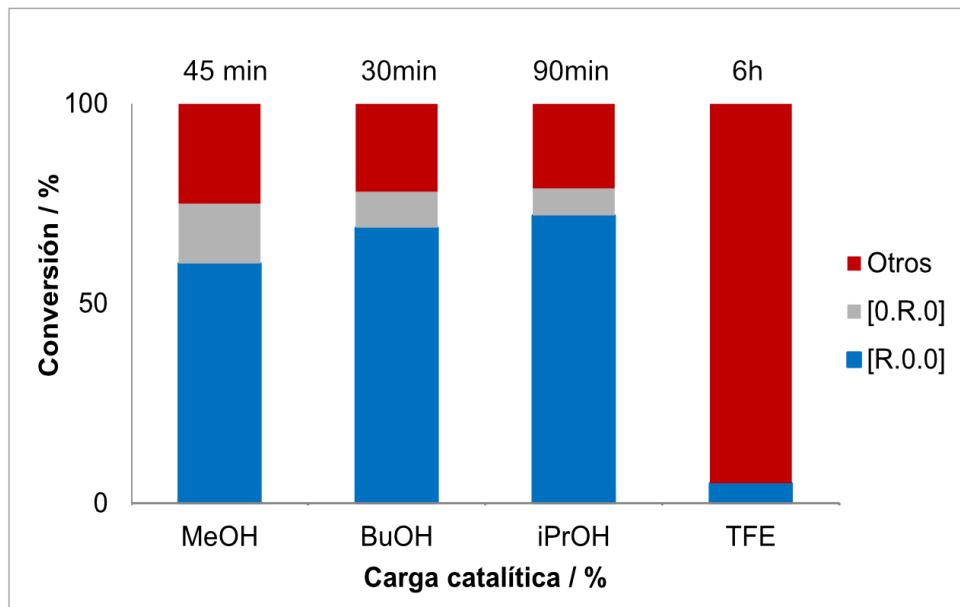


Figura 7: Síntesis de monoéteres de glicerol mediante la reacción de glicidol con diferentes alcoholes

4.3.1 Comparación de las reacciones con los distintos alcoholes utilizando K10-H⁺

El estudio con los distintos alcoholes se comenzó utilizando montmorillonita K10-H⁺ para poder comparar con los resultados previamente presentados por David Velazquez en su trabajo fin de grado¹⁹.



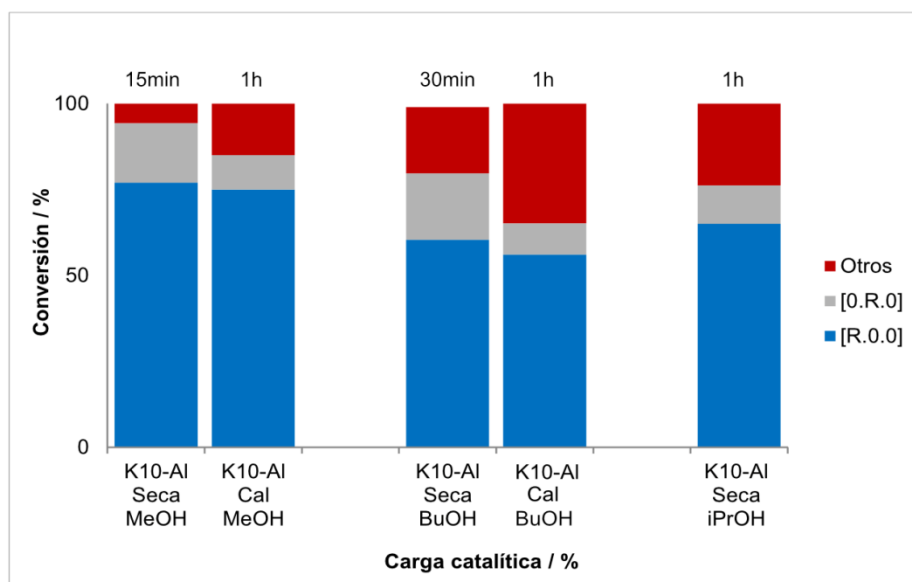
Gráfica 6: Resultados de la reacción de glicidol y diferentes alcoholes catalizada por K10-H. (10% de catalizador)

La reactividad es prácticamente la misma para la reacción con metanol y butanol, ambos alcoholes primarios, alcanzando conversiones totales en 45 y 30 minutos respectivamente. La reactividad disminuye al utilizar isopropanol, un alcohol secundario, llegando a tardar 90 minutos en finalizar la reacción. En la reacción con trifluoroetanol se obtienen mayoritariamente subproductos no deseados y tan solo un 5% de [3F.0.0]. Esto podría deberse a la menor reactividad del alcohol dada su baja nucleofilia.

La selectividad [R.0.0]/[0.R.0] de estas reacciones sigue el orden: iPrOH > BuOH > MeOH. Este orden viene justificado por el impedimento estérico de los alcoholes utilizados como reactivos que crece en el mismo sentido. Los rendimientos finales son de un 60% para el [1.0.0], de un 69% para el [4.0.0] y de un 72% para el [3i.0.0].

4.3.2 Comparación de las reacciones con los distintos alcoholes utilizando K10-Al

Aquí se comparan las reacciones con K10-Al seco y calcinado con una carga catalítica del 5% en la reacción de glicidol con distintos alcoholes.



Gráfica 7: Resultados de la reacción de glicidol y distintos alcoholes catalizada por K10-Al. (5% de catalizador)

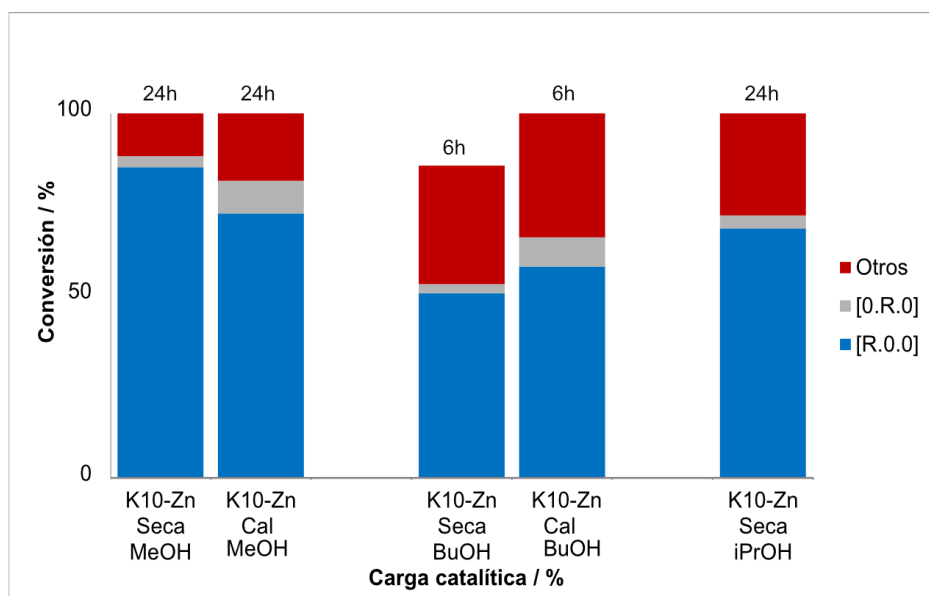
Los valores de la **gráfica 7** nos muestran como la velocidad de conversión del glicidol descende conforme utilizamos un alcohol más impedido. Usando metanol esta termina en 15 minutos, con butanol asciende a 30 para alcanzar la hora de reacción con el isopropanol.

La selectividad entre los regioisómeros cambia según la reacción. Con metanol, la relación entre productos es de (83/17), con butanol de (78/22) mientras que usando isopropanol esta alcanza (88/12). La selectividad mejora en la reacción de glicidol con isopropanol debido al mayor impedimento estérico. Los rendimientos son del 77% para el metanol, del 60% en el butanol y del 65% en el isopropanol.

En las reacciones realizadas con catalizadores calcinados, los tiempos para dar una conversión total se alargan y las selectividades entre los productos principales se mejoran para los dos casos.

4.3.3 Comparación de las reacciones con los distintos alcoholes utilizando K10-Zn

Aquí se comparan las reacciones con K10-Zn seco y calcinado con una carga catalítica del 5% utilizando distintos alcoholes.



Gráfica 8: Resultados de la reacción de glicidol y distintos alcoholes catalizada por K10-Zn. (5% de catalizador)

En el caso de que se utilice la K10-Zn seca (**Gráfica 8**), la velocidad de conversión es mucho menor que cuando se utiliza la K10-Al (**Gráfica 7**). La relación entre los regioisómeros se mantiene constante para la reacción con distintos alcoholes (96/4). Por último los rendimientos para el [1.0.0] son del 85%, para el [4.0.0] del 53% y para el [3i.0.0] del 68%.

En el caso de usar la K10-Zn calcinada, la velocidad de conversión del glicidol aumenta, pasando de 24h a 6h en la reacción de glicidol con butanol y las selectividades empeoran, pasando de tener una relación de regioisómeros en el caso del metanol de (96/4) a (90/10) y en el caso del butanol de (95/5) a (87/13). Los rendimientos finales para la reacción de glicidol con metanol y butanol utilizando K10-Zn calcinada son 73% y 58% respectivamente.

5. Parte experimental

5.1 Preparación y caracterización de los catalizadores.

5.1.1 Arcillas

Se prepararon tres catalizadores diferentes por intercambio iónico con sales de Fe(III), Zn(II) y Al(III). Para ello, se parte de mortmorilonita K10 protonada comercial con una funcionalización de 0,59 mmol/g.

Para llevar a cabo la síntesis de las K10 sustituidas se partió de 20g de K10 protonada que se suspendieron en 250 ml de una disolución 1M de la sal correspondiente (FeCl_3 , ZnCl_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$). La disolución se mantuvo durante 48h con agitación y después, se filtró y lavó con abundante agua desionizada hasta poder observar la completa desaparición de cloruros o nitratos en la disolución. En el caso de los cloruros, se utilizó nitrato de plata para su determinación y en el caso de los nitratos, se empleó la misma cantidad de agua necesaria para lavar los otros catalizadores. Tras esto, se secó el sólido a vacío con una placa filtrante, se extendió sobre una superficie plana para aumentar su superficie lo máximo posible y se secó en la estufa a 120°C. Una vez seco, se molió en un mortero.

A continuación, se realizó un análisis elemental de metales mediante ICP-OES de las tres arcillas preparadas para determinar la funcionalización (**Tabla 5**).

Tabla 5: Funcionalización de las arcillas mortmorilonitas K10

Catalizadores	Funcionalización (mmol/g)
K10 Fe	0,2
K10 Al	0,18
K10 Zn	0,28

Previo a su uso, los catalizadores fueron sometidos o bien a un secado a 120°C en estufa o a un proceso de calcinación.

Para la calcinación se mantuvo una corriente de aire sintético (25-30 l/min) siguiendo el siguiente programa de temperaturas²⁴(**Tabla 6**).

Tabla 6: Programa de calcinación utilizado para el tratamiento de las arcillas mortmorilonitas K10

T_1	120°C	Ramp1	10 °/min
T_2	550°C	Ramp ₂	1 °/min
T_2	550°C	Tiempo	10h
T_3	40°C	Ramp ₃	-1

5.1.2 Resinas

Se prepararon tres nafiones intercambiados con sales de Fe(III), Al(III) y Zn(II). Para ello, se partió de la resina fluorosulfónica Nafion NR 50 (protonado) que posee una funcionalización de 0,82 mmol/g.

Para llevar a cabo la síntesis de Nafion NR 50 sustituido se secó este catalizador a 120°C durante 24h. Se mezclaron 10ml de metanol seco con 1g de Nafion. Tras esto, se filtró al aire y se vertió sobre una disolución 0,1M de 10 ml de la sal correspondiente ($\text{Al}(\text{OTf})_3$, $\text{Fe}(\text{OTf})_3$, $\text{Zn}(\text{OTf})_2$) en metanol. Se mantuvo 6h con agitación para asegurar el intercambio y se filtró y lavó el sólido hasta que la disolución alcanzó un pH neutro. Se filtró el catalizador con una placa filtrante y se colocó en un desecador a vacío a 25°C. Una vez seco, se realizó un análisis de metales del catalizador para determinar su funcionalización mediante un ICP-OES (**Tabla 7**).

Tabla 7: Funcionalización de las resinas sulfónicas Nafion NR-50

Catalizadores	Funcionalización (mmol/g)
NR 50 - Fe	0,28
NR 50 - Al	0,25
NR 50 - Zn	0,37

Los catalizadores así preparados se guardaron a vacío y temperatura ambiente para evitar la absorción de agua.

5.1.3 Sílices.

Se procedió a la preparación de un catalizador soportado ácido de Lewis usando sílice Merk, con un tamaño de partícula entre 63 y 200 nm y AlEt_2Cl .

Para llevar a cabo la síntesis se activó la sílice Merck manteniéndola a 140°C y vacío durante 24h. Posteriormente, se trataron con el catalizador deseado, utilizando una proporción de 2,5 mmol de catalizador por gramo de sílice.

En un matraz de dos bocas, previamente secado a la llama, se pesaron 3g. de sílice activada y un volumen de tolueno seco en la proporción de 10ml por gramo de sílice. Se aplicó atmósfera de argón y a continuación se añadió el catalizador (AlEt_2Cl) con una jeringa. Se mantuvo 48h a reflujo con agitación a continuación se dejó enfriar, se filtró y lavó con abundante tolueno seco. Finalmente, la sílice de aluminio se secó al aire. Entonces se realizó un análisis elemental para determinar su funcionalización mediante un ICP-OES (**Tabla 8**).

Tabla 8: Funcionalización de la sílice Merck

Catalizadores	Funcionalización (mmol/g)
Si-Al	1,74

El catalizador se conservó bajo atmósfera de argón para evitar el contacto con el aire. Se realizó la calcinación de parte del catalizador manteniéndolo a vacío y a una temperatura de 450°C durante 17h.

5.2 Recuperación de los catalizadores.

Para cada uno de los ensayos realizados se procede a la recuperación del catalizador empleado. Para ello, se vierte el crudo de reacción a una placa filtrante y se lava con abundante metanol seco. Posteriormente se deja secando a vacío y se guarda. Las sílices de aluminio han de guardarse bajo atmosfera de argón. El resto de catalizadores se guardan sellados y sin atmosfera inerte.

Si se quieren probar los catalizadores recuperados, estos deben someterse un proceso de activación. En el caso de la sílice de aluminio y de las arcillas secas se tienen que calentar de nuevo a 120°C. Las resinas se tienen que secar a vacío y a una temperatura de 25°C. Si se realiza la recuperación de un sólido calcinado, éste se tiene que volver a calcinar con el mismo programa.

5.3 Reacción de glicidol con distintos alcoholes

En un matraz de dos bocas se adicionan las siguientes cantidades de los compuestos usados en los ensayos (**Tabla 9**).

Tabla 9: Características de los compuestos utilizados en el ensayo

	Glycidol	Diglime	MeOH	BuOH	iPrOH	TFE
Pureza (%)	96	99	-	99	100	100
Cantidad (mmol)	4,35	3,59	65,25	65,25	65,25	65,25
Volumen (ml)	0,29	0,052	2,65	5,97	5,03	4,75
Masa (g)	0,307	0,048	2,09	4,83	3,92	6,53

El procedimiento seguido para la realización de los ensayos consistió en secar un matraz de dos bocas de fondo redondo a 120°C durante 24h. Colocar el catalizador y sobre él añadir el volumen del alcohol utilizado en la proporción adecuada (1500%). Tarar y con ayuda de una micropipeta verter el patrón interno, diglime. Posteriormente colocar el matraz sobre una placa agitadora, acoplar un refrigerante y un borboteador y hacer pasar argón por el sistema para mantener la atmosfera inerte. Para terminar, añadir el glicidol mediante una bomba de

adición lenta durante 10 minutos. Mantener la reacción con agitación constante hasta que finalice.

Todos los reactivos son utilizados directamente a excepción del metanol, el cual es secado con hidruro de calcio y destilado antes de cada reacción.

Seguimiento de la reacción

Se realizaron tomas de muestra de las reacciones a distintos tiempos. Las muestras fueron analizadas mediante cromatografía de gases utilizando un detector FID. Si las reacciones se llevan a cabo con metanol, se usó la columna Zebron ZB-WAX plus, instalada en un cromatógrafo 5890. Con el resto de alcoholes se utilizó la columna ZB – 5HT INFERNO, instalada en un cromatógrafo 7890 Series II.

Las condiciones experimentales de cromatografía fueron las siguientes.

- Temperatura del detector: 250°C
- Temperatura de inyector: 250°C
- Gas portador: Helio
- Flujo o presión: 20 psi (5890) y 30 psi (7890 Series II)
- Relación de Split: 20/1 (5890) y 30/1 (7890 Series II)

Dependiendo del alcohol utilizado, los productos resultantes van a ser diferentes. Por tanto resulta necesario optimizar diferentes programas de temperaturas. Los tiempos de retención para los productos de interés también serán diferentes (**Anexos X.1-4**).

Para realizar la determinación de productos y reactivos de la reacción es necesario calibrar todo lo que se quiera cuantificar. Se tendrá que calibrar el reactivo de partida glicidol para los dos cromatógrafos en los que se realiza su determinación. Los productos [O.R.O] no se han podido aislar, de manera que se supone la misma respuesta que para los [R.O.O] en el cromatógrafo.

Para ello se preparan mezclas de los monoéteres de glicerol [R.O.O] y patrón interno diglime en metanol en las proporciones que cubran todo el posible rango de concentraciones de los diferentes productos a lo largo de la reacción. (**Anexo X.5**) Estas muestras son llevadas al cromatógrafo y así se obtiene la relación entre la cantidad de un compuesto concreto y su señal en el cromatógrafo. Tras esto, se representa en el *eje* y un cociente de masas ((m. compuesto)/(m.diglime)) mientras que en el *eje* x el cociente de áreas ((a. compuesto)/(a.diglime)) para obtener la recta de calibrado. (**Anexo X.6-7**)

A continuación se recogen los calibrados realizados para los distintos productos (**Tabla 10 y 11**)

Tabla 10: Calibrados realizados en el cromatógrafo 5890

Glicidol	$y = 1,1401 x$ $R^2 = 0,9992$	[1.0.0]	$y = 1,2745x - 0,2449$ $R^2 = 0,999$
-----------------	----------------------------------	----------------	---

Tabla 11: Calibrados realizados en el cromatógrafo 7890 Series II

Glicidol	$y = 1,2431 x$ $R^2 = 0,9999$	[3i0.0.0]	$y = 0,9459x - 0,1098$ $R^2 = 0,9997$
[4.0.0]	$y = 0,7154x - 0,0686$ $R^2 = 0,9995$	[3F.0.0]	$y = 1,2431x$ $R^2 = 0,9999$

6. Conclusiones

La principal conclusión que se puede extraer del presente trabajo es la viabilidad del empleo de catalizadores heterogéneos ácidos de Lewis para la síntesis de monoéteres de glicerol a partir de glicidol con ciertos alcoholes. Además, se puede elegir uno u otro catalizador dependiendo del objetivo a perseguir:

- Si lo que se quiere conseguir son altos rendimientos del producto [1.0.0] con muy buena regioselectividad pero con tiempos largos de reacción, la arcilla montmorillonita K10-Zn al 5% es la que proporciona mejores resultados.
- Si se buscan tiempos cortos de reacción con rendimientos del producto [1.0.0] y regioselectividades aceptables el mejor catalizador es la arcilla K10-Al con un 5% de carga catalítica.
- Si se antepone utilizar una carga catalítica inferior, el Nafion NR 50-Fe con un 1% de catalizador es el que es capaz de catalizar la reacción con mejores rendimientos conjuntos de ambos regioisómeros.

El comportamiento de los distintos catalizadores es extrapolable al pasar de la reacción de glicidol con metanol al empleo de otros alcoholes, salvo en el caso del trifluoroetanol.

Bibliografía

- (1) Paul Anastas, J. W. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: Oxford, 2000.
- (2) García, J. I.; García-Marín, H.; Pires, E. Glycerol Based Solvents: Synthesis, Properties and Applications. *Green Chem* **2014**, *16* (3), 1007–1033.
- (3) Yang, F.; Hanna, M. A.; Sun, R. Value-Added Uses for Crude Glycerol-a Byproduct of Biodiesel Production. *Biotechnol. Biofuels* **2012**, *5*, 13.
- (4) Pagliaro, M.; Ciriminna, R.; Kimura, H.; Rossi, M.; Della Pina, C. From Glycerol to Value-Added Products. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (24), 4434–4440.
- (5) Luo, X.; Ge, X.; Cui, S.; Li, Y. Value-Added Processing of Crude Glycerol into Chemicals and Polymers. *Bioresour. Technol.* **2016**, *215*, 144–154.
- (6) Iannitti, T.; Palmieri, B. An Update on the Therapeutic Role of Alkylglycerols. *Mar. Drugs* **2010**, *8* (8), 2267–2300.
- (7) Tan, H. W.; Abdul Aziz, A. R.; Aroua, M. K. Glycerol Production and Its Applications as a Raw Material: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *27*, 118–127.
- (8) García, J. I.; García-Marín, H.; Mayoral, J. A.; Pérez, P. Green Solvents from Glycerol. Synthesis and Physico-Chemical Properties of Alkyl Glycerol Ethers. *Green Chem.* **2010**, *12* (3), 426.
- (9) Abbott, A. P.; Harris, R. C.; Ryder, K. S.; D'Agostino, C.; Gladden, L. F.; Mantle, M. D. Glycerol Eutectics as Sustainable Solvent Systems. *Green Chem* **2011**, *13* (1), 82–90.
- (10) García, J. I.; Pires, E.; Aldea, L.; Lomba, L.; Perales, E.; Giner, B. Ecotoxicity Studies of Glycerol Ethers in *Vibrio Fischeri*: Checking the Environmental Impact of Glycerol-Derived Solvents. *Green Chem.* **2015**, *17* (8), 4326–4333.
- (11) Gaudin, P.; Jacquot, R.; Marion, P.; Pouilloux, Y.; Jérôme, F. Acid-Catalyzed Etherification of Glycerol with Long-Alkyl-Chain Alcohols. *ChemSusChem* **2011**, *4* (6), 719–722.
- (12) Gu, Y.; Azzouzi, A.; Pouilloux, Y.; Jérôme, F.; Barrault, J. Heterogeneously Catalyzed Etherification of Glycerol: New Pathways for Transformation of Glycerol to More Valuable Chemicals. *Green Chem* **2008**, *10* (2), 164–167.
- (13) Liu, F.; De Oliveira Vigier, K.; Pera-Titus, M.; Pouilloux, Y.; Clacens, J.-M.; Decampo, F.; Jérôme, F. Catalytic Etherification of Glycerol with Short Chain Alkyl Alcohols in the Presence of Lewis Acids. *Green Chem.* **2013**, *15* (4), 901.
- (14) Shi, Y.; Dayoub, W.; Chen, G.-R.; Lemaire, M. Selective Synthesis of 1-O-Alkyl Glycerol and Diglycerol Ethers by Reductive Alkylation of Alcohols. *Green Chem.* **2010**, *12* (12), 2189.
- (15) Sutter, M.; Silva, E. D.; Duguet, N.; Raoul, Y.; Métay, E.; Lemaire, M. Glycerol Ether Synthesis: A Bench Test for Green Chemistry Concepts and Technologies. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (16), 8609–8651.
- (16) Kondawar, S. E.; Patil, C. R.; Rode, C. V. Tandem Synthesis of Glycidol via Transesterification of Glycerol with DMC over Ba-Mixed Metal Oxide Catalysts. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (2), 1763–1774.
- (17) Endah, Y. K.; Kim, M. S.; Choi, J.; Jae, J.; Lee, S. D.; Lee, H. Consecutive Carbonylation and Decarboxylation of Glycerol with Urea for the Synthesis of Glycidol via Glycerol Carbonate. *Catal. Today* **2017**, *293–294*, 136–141.
- (18) Leal-Duaso, A.; Caballero, M.; Urriolabeitia, A.; Mayoral, J. A.; García, J. I.; Pires, E. Synthesis of 3-Alkoxypropan-1,2-Diols from Glycidol: Experimental and Theoretical Studies for the Optimization of the Synthesis of Glycerol Derived Solvents. *Green Chem.* **2017**, *19* (17), 4176–4185.
- (19) OJEDA, D. V. Síntesis sostenible de disolventes derivados de glicerol por alcoholisis de epóxidos catalizada por ácidos de Brönsted. 32.

-
- (20) Kaur, N.; Kishore, D. Montmorillonite: An Efficient, Heterogeneous and Green Catalyst for Organic Synthesis. **2012**, 25.
- (21) Cucciniello, R.; Ricciardi, M.; Vitiello, R.; Di Serio, M.; Proto, A.; Capacchione, C. Synthesis of Monoalkyl Glyceryl Ethers by Ring Opening of Glycidol with Alcohols in the Presence of Lewis Acids. *ChemSusChem* **2016**, 9 (23), 3272–3275.
- (22) Tang, Y.-H.; Liu, W.-H.; Teng, Y.-J.; Qian, J.-Q.; Ma, C.-A. Electrochemical Detector Based on Nafion Membrane for Online Monitoring of Column Chromatography Purification Process. *Chin. J. Anal. Chem.* **2012**, 40 (5), 675–680.
- (23) Cativiela, C.; Fraile, J. M.; García, J. I.; Mayoral, J. A.; Pires, E.; Royo, A. J.; Figueras, F.; de Ménorval, L. C. Silica and Alumina Modified by Lewis Acids as Catalysts in Diels-Alder Reactions of Carbonyl-Containing Dienophiles. *Tetrahedron* **1993**, 49 (19), 4073–4084.
- (24) Cativiela, C.; Fraile, J. M.; García, J. I.; Mayoral, J. A.; Pires, E.; Figueras, F.; de Ménorval, L. C. Effect of Clay Calcination on Clay-Catalysed Diels-Alder Reactions of Cyclopentadiene with Methyl and (–)-Menthyl Acrylates. *Tetrahedron* **1992**, 48 (31), 6467–6476.